



# REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



## CARTA PATENTE N.º PI 0507444-4

*Patente de Invenção*

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0507444-4

(22) Data do Depósito : 03/02/2005

(43) Data da Publicação do Pedido : 18/08/2005

(51) Classificação Internacional : C08F 220/10; C08F 216/12; C08F 222/10; C04B 24/26; C08F 290/06

(30) Prioridade Unionista : 04/02/2004 DE 10 2004 005 434.7

(54) Título : COPOLÍMEROS BASEADOS EM DERIVADOS DE ÁCIDO MONO- OU DICARBOXÍLICO INSATURADO E OXIALQUILENOGLICOL ALQUENIL ÉTERES, PROCESSOS PARA SUA PRODUÇÃO E SEU USO

(73) Titular : CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY GMBH, Sociedade Alemã. Endereço: Dr. Albert-Frank-Str. 32, D-83308 Trostberg, Alemanha (DE); EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH, Sociedade Alemã. Endereço: Goldschmidtstrasse 100, 45127 Essen, Alemanha (DE).

(72) Inventor : BOGDAN MORARU. Endereço: Prinzregentenstrasse 63, 83022 Rosenheim, Alemanha. Cidadania: Austríaca.; CHRISTIAN HÜBSCH. Endereço: Unterzacherl 6, 83703 Gmund, Alemanha. Cidadania: Alemã.; STEFANIE SCHEUL. Endereço: Lindacher Strasse 43, 83308 Trostberg, Alemanha. Cidadania: Alemã.; EVA JETZLSPERGER. Endereço: Peter-Dörfler-Strasse 12, 84579 Unterneukirchen, Alemanha. Cidadania: Alemã.; GERHARD ALBRECHT. Endereço: Jägerweg 7A, 83342 Tacherting, Alemanha. Cidadania: Alemã.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 03/02/2005, observadas as condições legais.

Expedida em : 2 de Dezembro de 2014.

Assinado digitalmente por  
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira  
Diretor de Patentes

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COPOLÍMEROS BASEADOS EM DERIVADOS DE ÁCIDO MONO- OU DICARBOXÍLICO INSATURADO E OXIALQUILENOGLICOL ALQUENIL ÉTERES, PROCESSOS PARA SUA PRODUÇÃO E SEU USO".**

5    **Descrição**

A presente invenção refere-se a copolímeros baseados em derivados de ácido mono- ou dicarboxílico insaturado e oxialquilenoglicol alquenil éteres, a processos para sua produção e ao uso desses copolímeros como aditivos para suspensões aquosas baseadas em ligantes minerais ou  
10 betuminosos.

A freqüente adição de aditivos na forma de agentes de dispersão a suspensões aquosas de ligantes hidráulicos é sabida melhorar a sua processabilidade, isto é, capacidade de amassamento, capacidade de queda, capacidade de pulverização, capacidade de bombeamento ou capacidade  
15 de fluxo. Esses aditivos que geralmente contêm grupos iônicos são capazes de quebrar material aglomerado sólido, dispersar as partículas resultantes e então melhorando a processabilidade especificamente de suspensões altamente concentradas. Este efeito é especificamente utilizado na produção de misturas de material de construção baseados em cimento, cal e ligantes hidráulicos baseados em sulfato de cálcio opcionalmente também misturados com frações orgânicas (por exemplo, betuminosas) e também para materiais cerâmicos, materiais refratários e materiais da construção de campo de petróleo.  
20

A fim de converter essas misturas de material de construção baseadas nos ligantes acima mencionados em uma forma processável que está pronta para uso, substancialmente mais água de mistura é geralmente necessária do que seria requerido para a hidratação ou processo de preparação subsequente. A proporção oca do corpo principal formado pela água em excesso que mais tarde evapora resulta em resistência mecânica e valores de resistência significantemente prejudicados.  
25

A fim de reduzir esta quantidade em excesso de água com uma consistência de processamento predeterminada e/ou melhorar a processabi-

lidade onde há uma razão de água/ligante predeterminada, aditivos são usados, os quais são geralmente chamados agentes de redução de água ou fluidizantes. Produtos de policondensação baseados em ácidos naftaleno ou alquilnaftaleno sulfônico (vcf. EP-A 214 412) ou resinas de melamina formaldeído contendo grupos de ácido sulfônico (cf. DE-PS 16 71 017) são predominantemente conhecidos como agentes deste tipo.

Uma desvantagem desses aditivos é o fato de que a excelente ação de liqüefação deles, particularmente em construções de concreto, dura apenas por um período de tempo curto. A redução na processabilidade de misturas de concreto ("perda-de-queda") dentro de um tempo curto pode levar a problemas particularmente onde há um longo intervalo de tempo entre a produção e a colocação do concreto já misturado, por exemplo, condicionado por longas distâncias de transporte.

Um problema adicional surge do uso de tais fluidizantes na indústria de mineração e no campo interno (secagem da placa de reboco de gipso, aplicações de alisamento de anidrito, produção de partes de concreto pré-moldadas), onde o formaldeído tóxico contido nos produtos devido à produção pode ser liberado, e então a saúde dos trabalhadores pode ser seriamente afetada. Foi por esta razão que tentativas já foram feitas para desenvolver fluidizantes de concreto livres de formaldeído a partir de monoésteres de ácido malélico e estireno, por exemplo, de acordo com a EP-A 306 449. É possível manter a ação do fluxo de misturas de concreto por um período de tempo suficientemente longo usando esses aditivos, embora o efeito de dispersão muito alto, originalmente presente, seja perdido muito rapidamente após armazenamento da preparação da aquosa do fluidizante, causado pela hidrólise do éster polimérico.

Este problema não acontece no caso de fluidizantes consistindo em alquilpolietilenoglicol alil éteres e anidrido de ácido malélico correspondendo à EP-A- 373 621. No entanto, esses produtos, como no caso daqueles descritos acima, são compostos tensoativos que introduzem, de uma maneira indesejada, quantidades grandes de vácuo de ar na mistura de concreto, desse modo resultando em uma perda da integridade e resistência do

material de construção endurecido.

Desse modo, é necessário adicionar às soluções aquosas desses compostos de polímero agentes antiespumantes, por exemplo, tributil-fosfato, derivados de silicone e vários álcoois insolúveis em água em uma faixa de concentração de a partir de 0,1 a 2% em peso, com base no teor de sólidos. A mistura nesses componentes e manutenção de uma forma homogênea, que é estável em armazenamento, das formulações correspondentes provam ser extremamente difíceis mesmo quando esses agentes antiespumantes são adicionados na forma de emulsões.

É possível resolver o problema de separação de acordo com a DE 195 13 126 A1 através da incorporação completa ou pelo menos parcial de um desespumante ou uma unidade estrutural de não introdução de ar no copolímero.

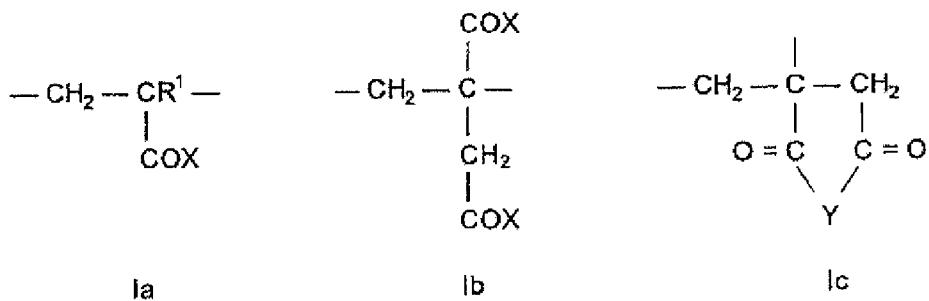
Foi verificado, no entanto, que a alta eficiência e a baixa "perda-de-queda" dos copolímeros descritos aqui muitas vezes resultam em resistências de 24 horas insatisfatórias do concreto. Além disso, copolímeros deste tipo não exibem as propriedades ótimas particularmente em casos onde um concreto firmemente unido, e então de alta resistência e altamente resistente, deve ser produzido com a menor quantidade de água possível e onde a intenção não for dispensar com cura com calor (indústria de materiais pré-fabricados) a fim de acelerar o processo de endurecimento.

Para resolver este problema, a DE 199 26 611 A1 propõe copolímeros de derivados de ácido mono- ou dicarboxílico insaturado e oxialquilenoglicol alquenil éteres que são capazes de manter, por um período de tempo que satisfaz às necessidades práticas, a processabilidade de misturas de material de construção altamente concentrado com baixa medição, para uma resistência, aumentada simultaneamente por uma extrema redução na razão de água/ligante, no estado endurecido do material de construção. No entanto, provou ser uma desvantagem desses copolímeros com cadeias laterais relativamente curtas que o desenvolvimento de resistência inicial das misturas de material de construção correspondente fosse menos do que ótimo.

A presente invenção é então baseada no objetivo de prover copolímeros que não têm as desvantagens acima mencionadas da técnica anterior, isto é, eles são capazes de manter a processabilidade de misturas de material de construção altamente concentrados com uma baixa dosagem por 5 um período de tempo que satisfaz às necessidades práticas e simultaneamente provê os materiais de construção correspondentes com tais valores de resistência após apenas algumas horas que é possível remover moldes em um estágio inicial e então reduzir os tempos de ciclo na produção de partes de concreto na fábrica de moldagem ou significantemente acelerar o 10 progresso no local de construção.

Este objetivo foi atingido de acordo com a invenção pelos copolímeros correspondendo à reivindicação 1. Em particular, foi surpreendentemente verificado que os produtos de acordo com a invenção baseados em derivados de ácido mono- ou dicarboxílico instaurado e oxialquilenoglicol 15 alquenil éteres com cadeias laterais longas provêm suspensões de ligante aquosas com propriedades de processamento notáveis quando adicionados em uma quantidade menor e simultaneamente causam uma redução de água grande nos concretos. Foi particularmente surpreendente que seja possível devido ao desenvolvimento extremamente rápido de resistência remover as formas de concreto após tempos inesperadamente curtos e então aumentar drasticamente a eficiência econômica em construção de concreto. 20

Os copolímeros de acordo com a presente invenção contêm pelo menos três, mas de preferência quatro, grupos estruturais a), b), c) e d). O primeiro grupo estrutural a) é um derivado do ácido mono- ou dicarboxílico 25 com a fórmula geral Ia, Ib ou Ic.



No caso do derivado do ácido mono carboxílico Ia, R<sup>1</sup> representa

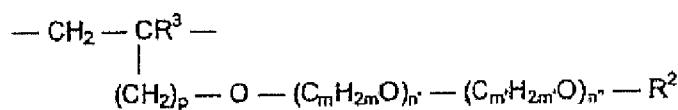
hidrogênio ou um radical hidrocarbono alifático tendo de 1 a 20 átomos de C, de preferência um grupo metila. X nas estruturas Ia e Ib representa  $-OM_a$  e/ou  $-O-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$  ou  $-NH-(C_mH_{2m}O)_n-R^2$  onde M, a, m, n e  $R^2$  representam o que segue:

5           M representa hidrogênio, um cátion de metal mono- ou divalente (de preferência íon de sódio, potássio, cálcio ou magnésio), amônio, um radical amina orgânico e  $a = \frac{1}{2}$  ou 1, dependendo de se M representa um cátion mono- ou divalente. Usados como radicais amina orgânicos são de preferência grupos amônio substituídos derivados de  $C_{1-20}$  alquilaminas primárias, secundárias ou terciárias,  $C_{1-20}$  alanolaminas,  $C_{5-8}$  cicloalquilaminas e  $C_{8-14}$  arilaminas. Exemplos das aminas correspondentes incluem metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietanolamina, cicloexilamina, dicicloexilamina, fenilamina e difenilamina na forma protonada (amônio).

10            $R^2$  representa hidrogênio, um radical hidrocarbono alifático tendo de 1 a 20 átomos de C, um radical hidrocarbono cicloalifático tendo de 5 a 8 átomos de C, um radical arila tendo de 6 a 14 átomos de C que podem ser opcionalmente substituídos,  $m = 2$  a 4 e  $n = 0$  a 200. Os radicais hidrocarbono alifáticos podem ser neste caso lineares ou ramificados e saturados ou insaturados. Radicais ciclopentila ou cicloexila são considerados como radicais cicloalquila preferidos e radicais fenila ou naftila que podem ser substituídos em particular por grupos hidroxila, carboxila ou de ácido sulfônico são considerados como radicais arila preferidos.

15           Ao invés de, ou em adição a, o derivado do ácido dicarboxílico de acordo com a fórmula Ib, o grupo estrutural a) (derivado do ácido mono- ou dicarboxílico) pode também estar presente em forma cíclica correspondendo à fórmula Ic, onde Y = O (anidrido ácido) ou NR<sup>2</sup> pode representar (imida ácida) com o significado mencionado acima para R<sup>2</sup>.

O segundo grupo estrutural b) corresponde à fórmula II

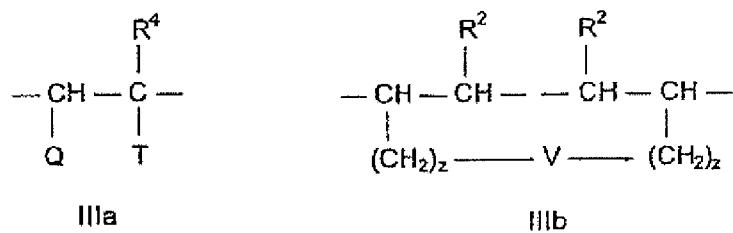


e é derivado de oxialquilenoglicol alquenil éteres, onde m' representa 2 a 4, n' + n'' representa 250 a 500 e p representa 0 a 3 e R<sup>2</sup> e m respectivamente têm o significado provido acima.

- R<sup>3</sup> novamente representa hidrogênio ou um radical hidrocarbono 5 alifático tendo de 1 a 5 átomos de C que pode ser também linear ou ramificado ou insaturado.

- De acordo com as modalidades preferidas, nas fórmulas Ia, Ib e II, m representa 2 e/ou 3, de modo que os grupos de óxido polialquíleno estão envolvidos derivados de óxido de polietileno e/ou óxido de polipropileno. 10 Além disso, na fórmula Ia, n pode representar em particular 1 a 150. Em uma modalidade preferida adicional, p na fórmula II representa 0 ou 1, isto é, vinil- e/ou alilpolialcoxilatos estão envolvidos. Na fórmula II, p particularmente de preferência representa 0 e m representa 2.

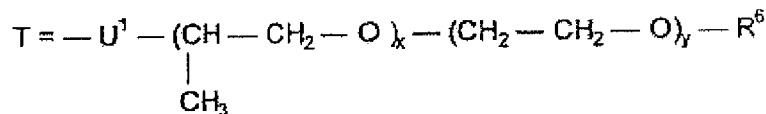
O terceiro grupo estrutural c) corresponde à fórmula IIIa ou IIIb



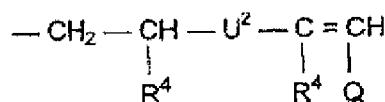
- 15 Na fórmula IIIa, R<sup>4</sup> pode representar H ou CH<sup>3</sup>, dependendo de se derivados de ácido acrílico ou ácido metacrílico estão envolvidos. Nesta fórmula, Q pode representar -H, -COOMa ou -COOR<sup>5</sup> onde a e m têm os significados acima mencionados e R<sup>5</sup> pode ser um radical hidrocarbono alifático tendo de 3 a 20 átomos de C, um radical hidrocarbono cicloalifático tendo de 5 a 8 átomos de C ou um radical arila tendo de 6 a 14 átomos de C. O radical hidrocarbono alifático pode ser também linear ou ramificado, saturado ou insaturado. Os radicais hidrocarbono cicloalifáticos preferidos são novamente radicais ciclopentila ou cicloexila e os radicais arila preferidos são radicais fenila ou naftila. Quando T = -COOR<sup>5</sup>, Q representa -COOMa ou -COOR<sup>5</sup>. Quando T e Q = -COOR<sup>5</sup>, os grupos estruturais correspondentes 20 são derivados dos ésteres de ácido dicarboxílico.

25 Os grupos estruturais c) pode também conter outros elementos

estruturais hidrofóbicos em adição a essas unidades estruturais de éster. Incluídos dentre esses estão o óxido de polipropileno ou derivados de óxido de polipropileno-óxido de polietileno onde



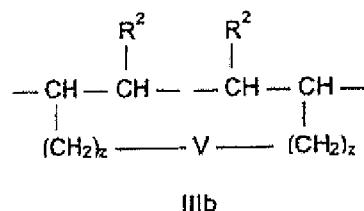
x supõe um valor de 1 a 150 e y um valor de 0 a 15. Os derivados de óxido de polipropileno (óxido de polietileno) podem neste caso estar ligados através de um agrupamento  $U^1$  com o radical etila de grupo estrutural c) correspondendo à fórmula IIIa, onde  $U^1 = -\text{CO-NH-}$ ,  $-\text{O-}$  ou pode ser  $-\text{CH}_2-\text{O-}$ . Neste caso, a amida-, vinil- ou aliléter correspondente do grupo estrutural correspondendo à fórmula IIIa está envolvido.  $R^6$  pode novamente ser  $R^2$  (vide significado acima de  $R^2$ ), ou



onde  $U^2 = -\text{NH-CO-}$ ,  $-\text{O-}$ , ou pode representar  $-\text{OCH}^2-$  e Q pode ter o significado descrito acima. Esses compostos são derivados de óxido de polipropileno(-óxido de polietileno) dos compostos alquenila bifuncionais correspondendo à Fórmula IIIa.

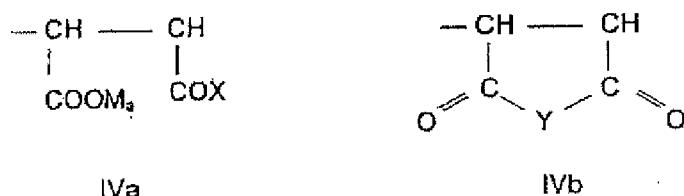
Como elementos estruturais hidrofóbicos adicionais os grupos estruturais c) podem também conter compostos de acordo com a Fórmula IIIa onde  $T = (\text{CH}_2)_z - V - (\text{CH}_2)_z - \text{CH=CH-R}^2$ , onde  $z = 0$  a 4 e V pode ser um radical  $-\text{O-CO-C}_6\text{H}_4-\text{CO-O}$  e  $R^2$  tem o significado acima mencionado. Neste caso, esses são os compostos etileno bifuncionais correspondentes de acordo com a fórmula IIIa que são ligados juntos através de agrupamentos éster da fórmula  $-\text{O-CO-C}_6\text{H}_4-\text{CO-O}$  e onde apenas um grupo etileno foi copolimerizado. Esses compostos são derivados dos ésteres de ácido dialquenil-fenil-dicarboxílico correspondentes.

É também possível dentro do escopo da presente invenção que não apenas um, mas ambos grupos etileno dos compostos etileno bifuncionais tenham sido copolimerizados. Isso corresponde substancialmente aos grupos estruturais correspondendo à fórmula IIIb



onde  $\text{R}^2$ , V e z têm os significados anteriormente descritos.

O quarto grupo estrutural d) é derivado de um derivado de ácido dicarboxílico insaturado da fórmula geral IVa e/ou IVb.



com o significado acima mencionado de a, M, X e Y.

Deve ser considerado como sendo fundamental para a invenção que copolímeros contenham de 25 a 98,99% em mol de grupos estruturais da fórmula Ia e/ou Ib e/ou Ic, de 1 a 48,9% em mol de grupos estruturais da fórmula II, de 0,01 a 6% em mol de grupos estruturais da fórmula IIIa e/ou IIIb e de a partir de 0 a 60% em mol de grupos estruturais da fórmula IVa e/ou IVb.

Esse polímeros de preferência contêm de a partir de 70 a 94,98% em mol de grupos estruturais da fórmula Ia e/ou Ib, de a partir de 5 a 25% em mol de grupos estruturais da fórmula II, de a partir de 0,02 a 2% em mol de grupos estruturais da fórmula IIIa e/ou IIIb e de a partir de 0 a 24,98% em mol de grupos estruturais da fórmula IVa e/ou IVb.

De acordo com uma modalidade preferida, os copolímeros da invenção também contêm até 50% em mol, em particular até 20% em mol, com base no total de grupos estruturais a) a d), de estruturas que são baseadas em monômeros à base de derivados do ácido vinil- ou (met)acrílico, tal como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acetato de vinila, propionato de vinila, etileno, propileno, isobuteno, N-vinilpirrolidona, ácido alilsulfônico, ácido metalilsulfônico, ácido vinylsulfônico ou ácido vinilfosfônico.

Derivados do ácido (met)acrílico monoméricos preferidos inclu-

em hidroxialquil(met)acrilatos, acrilamida, metacrilamina, AMPS, metilmethylacrilato, metilacrilato, butilacrilato ou cicloexilacrilato.

O número de unidades estruturais recorrentes nos copolímeros não é restrito. No entanto, foi provado ser particularmente vantajoso ajustar 5 pesos moleculares médios de a partir de 1.000 a 100.000 g/mol.

Os copolímeros de acordo com a invenção podem ser produzidos de modos diferentes. É fundamental aqui que de a partir de 25 a 98,99% em mol de um derivado de ácido mono- ou dicarboxílico insaturado, de a partir de 1 a 48,9% em mol de um éter de oxialquíleno-alquenila, de a partir 10 de 0,01 a 56% em mol de um composto vinil polialquilenoglicol ou um composto éster e de a partir de 0 a 60% em mol de um derivado de ácido dicarboxílico sejam polimerizados usando um iniciador de radical.

Ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, anidrido do ácido itacônico, imida do ácido itacônico e monoamida do ácido itacônico são 15 de preferência usados como derivados do ácido mono- ou dicarboxílico insaturado formando os grupos estruturais da fórmula Ia, Ib ou Ic.

Ao invés do ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico e monoamida do ácido itacônico, os seus sais de metal mono- ou divalentes 20 podem ser também usados, de preferência sais de sódio, potássio, cálcio ou amônio.

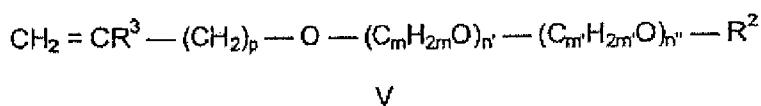
Como ésteres do ácido acrílico, metacrílico ou itacônico, derivados são predominantemente usados, cujo componente alcoólico é um polialquilenoglicol da fórmula geral  $\text{HO}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2$  onde  $\text{R}^2 = \text{H}$ , um radical hidrocarbono alifático tendo de a partir de 1 a 20 átomos de C, um radical hidrocarbono cicloalifático tendo de a partir de 5 a 8 átomos de C, um radical arila opcionalmente substituído tendo de a partir de 6 a 14 átomos de carbono e onde  $n = 2$  a 4 e  $m = 0$  a 200.

Os substituintes preferidos no radical arila são grupos -OH-, -COO<sup>-</sup> ou -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Os derivados do ácido monocarboxílico insaturado podem estar 30 presentes como monoésteres, enquanto no caso de ácido dicarboxílico e ácido itacônico, derivados de diéster são também possíveis.

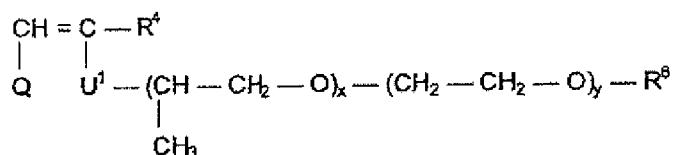
Os derivados das fórmulas Ia, Ib e IIb podem também estar presentes como uma mistura de ácidos esterificados e livres e são usados em uma quantidade de preferência de a partir de 70 a 94,98% em mol.

O segundo componente, fundamental para a invenção, para a produção dos copolímeros da invenção é um oxialquilenoglicol-alquenil éter que é de preferência usado em uma quantidade de a partir de 5 a 25% em mol. Nos oxialquilenoglicol alquenil éteres preferidos correspondendo à fórmula



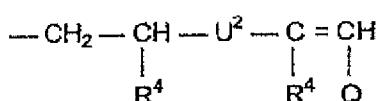
$\text{R}^3 = \text{H}$  ou um radical hidrocarbono alifático tendo de a partir de 1 a 5 átomos de C,  $m' = 2$  a 4,  $n' + n'' =$  de a partir de 250 a 500 e  $p = 0$  a 3, m e n têm o significado acima mencionado. Neste caso, o uso de polietilenoglicolmonoviniléter ( $p = 0$  e  $m = 2$ ) provou ser particularmente vantajoso, onde n de preferência tem valores entre 1 e 50.

Como o terceiro componente, fundamental para a invenção, para introdução do grupo estrutural c), de a partir de 0,02 a 2% em mol de um composto vinilpolialquilenoglicol ou composto éster são de preferência usados. Como compostos vinil polialquilenoglicol preferidos, derivados correspondendo à fórmula VI são usados,



VI

onde Q pode de preferência ser -H ou -COOMa,  $\text{R}^4 = \text{-H}$ ,  $\text{CH}_3$  e  $\text{U}^1 = \text{-CO-NH-}$ ,  $\text{-O-}$  ou  $\text{-CH}_2\text{O-}$ , isto é, os éteres de amida, éteres de vinila ou éteres de alila ácidos dos derivados de polipropilenoglicol ou polipropilenoglicol-polietilenoglicol estão envolvidos. Os valores para x são 1 a 150 e para y são 0 a 15.  $\text{R}^6$  pode ou novamente ser  $\text{R}^2$  ou pode representar

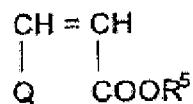


onde  $U^2 = -NH-CO$ ,  $-O-$  e  $-OCH_2-$  e  $Q = -COOM_a$  e é de preferência  $-H$ .

Quando  $R^6 = R^2$  e  $R^2$  de preferência representa  $H$ , polipropileno glicol (polietilenoglicol)-monoamidas ou éteres dos derivados do ácido acrílico ( $Q = H$ ,  $R^4 = H$ ), metacrílico ( $Q = H$ ,  $R^4 = CH_3$ ) ou maléico ( $Q = -COOM_a$ ,  $R^4 = H$ ) estão envolvidos. Exemplos de tais monômeros incluem N-(metilpolipropilenoglicol) do ácido maléico, N-(metóxi-polipropilenoglicol-polietilenoglicol)monoamida do ácido maléico, polipropilenoglicol viniléter e polipropilenoglicol aliléter.

Quando  $R^6 \neq R^2$ , compostos vinila bifuncionais estão envolvidos, os seus derivados de polipropilenoglicol-(polietilenoglicol) são ligados através de grupos amida ou éter em ( $-O-$  ou  $-OCH_2-$ ). Exemplos de tais compostos incluem amida do ácido polipropilenoglicol-bis-maléico, polipropilenoglicoldiacrilamida, polipropilenoglicoldimetacrilamida, polipropilenoglicol diviniléter e polipropilenoglicoldialiléter.

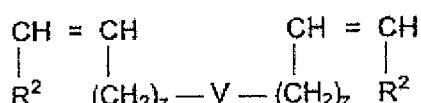
Derivados correspondendo à fórmula VII que segue são de preferência usados como um composto viniléster dentro do escopo da presente invenção:



VII

onde  $Q = -COOM_a$  ou  $-COOR^5$  e  $R^5$  pode ser um radical hidrocarbono alifático tendo de a partir de 3 a 20 átomos de C, um radical hidrocarbono cicloalifático tendo de a partir de 5 a 8 átomos de C e um radical arila tendo de a partir de 6 a 14 átomos de C, a e M têm o significado acima mencionado. Exemplos de tais compostos éster incluem di-n-butilmaleinato ou fumarato ou mono-n-butilmaleinato ou fumarato.

Ainda, compostos correspondendo à fórmula VIII podem ser também usados:

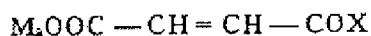


VIII

onde z pode ser novamente 0 a 4 e R<sup>2</sup> tem o significado acima mencionado. Nesta fórmula, V representa -O-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-O-. Por exemplo, esses compostos são derivados do ácido dialquenilftálico. Um exemplo típico de derivados de ácido ftálico deste tipo são dialilftalato.

- 5 Os pesos moleculares dos compostos formando grupo estrutural  
c) podem ser variados dentro de amplos limites e estão de preferência entre  
150 e 10.000.

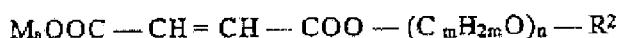
- De a partir de 0 a 24,98% em mol de um derivado de ácido dicarboxílico insaturado IX podem ser de preferência usados como o quarto  
10 componente para a produção dos copolímeros de acordo com a invenção:



IX

com o significado acima mencionado para a, M e X.

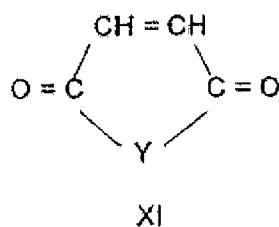
- Quando X = OM<sub>a</sub>, o derivado de ácido dicarboxílico insaturado é derivado de ácido maléico, ácido fumárico, sais de metal mono- ou divalente desses ácidos dicarboxílicos, tal como sal de sódio, potássio, cálcio ou amônio ou sais com um radical amina orgânico. Monômeros que são também usados e que formam a unidade Ia são monoésteres de polialquilenoglicol dos ácidos acima mencionados com a fórmula geral X



X

com o significado acima mencionado para a, m, n e R<sup>2</sup>.

- O quarto componente pode ser também derivado dos anidridos  
20 do ácido dicarboxílico insaturado e imidas da fórmula geral XI



com o significado acima mencionado para Y.

De acordo com uma modalidade preferida, até 50, de preferência até 20% em mol, com base no total de grupos estruturais a) a d), de ou-

etros monômeros podem ser usados de acordo com a invenção conforme acima descrito.

Os copolímeros de acordo com a presente invenção podem ser produzidos através de métodos convencionais. Uma vantagem particular é 5 que é possível de acordo com a invenção trabalhar sem solvente ou então em solução aquosa. Ambos casos envolvem reações sem pressão e então relacionadas com segurança.

Se o processo for realizado em uma solução aquosa, polimerização acontece em a partir de 20 a 100° C usando um iniciador de radical 10 convencional, a concentração da solução aquosa de preferência sendo ajustada a 30 a 50% em peso. De acordo com uma modalidade preferida, a polimerização do radical pode ser realizada na faixa de pH ácido, em particular em um pH entre 4,0 e 6,5, onde os iniciadores convencionais, tal como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, podem ser usados sem resultar em separação de éter conforme temido, que teria um efeito consideravelmente adverso sobre os rendimentos. 15

O processo de acordo com a invenção é de preferência realizado de modo que o derivado dicarboxílico insaturado formando o grupo estrutural d) é introduzido em forma parcialmente neutralizada em solução aquosa, de preferência junto com o iniciador de polimerização e os monômeros 20 restantes são adicionados assim que o receptor atingir a temperatura de reação necessária. Adicionados separados são os auxiliares de polimerização que são capazes de diminuir o limiar de ativação do iniciador de preferência peroxídico, de modo que a copolimerização pode acontecer em temperaturas relativamente baixas. De acordo com uma outra modalidade preferida, o 25 derivado de ácido dicarboxílico insaturado bem como o formador de radical podem ser também adicionados em entradas separadas ou juntas do receptor do reator, que idealmente resolve o problema de dissipação de calor.

Por outro lado, é também possível introduzir os polioxialqueno-glicol alqueniléteres que formam o grupo estrutural b) e adicionar o derivado 30 do ácido mono- ou dicarboxílico (grupo estrutural a)), de modo que uma distribuição uniforme das unidades de monômero na cadeia de polímero é conseguida.

O tipo de iniciadores de polimerização, ativadores e outros auxiliares que são usados, por exemplo, controladores de peso molecular, é relativamente direto, isto é, os iniciadores usados são os doadores de radical convencionais tal como peróxido de hidrogênio, peroxodissulfato de sódio, 5 potássio ou amônio, terc-butilidroperóxido, dibenzoilperóxido, peróxido de sódio, 2,2'-azobis-(2-amidinopropano)-bicloridrato, azobis-(isobutironitrila), etc. Se sistemas redóx forem usados, os iniciadores acima mencionados são combinados com ativadores de redução. Exemplos de tais agentes de redução incluem sais de Fe(II), bïdrato de hidroximetanossulfinato de sódio, sulfetos de metal alcalino e bisulfetos de metal, hipofosfito de sódio, cloridrato 10 de hidroxilamina, tiouréia, etc.

Uma vantagem particular dos copolímeros de acordo com a invenção é o fato de que eles podem ser também produzidos sem solvente, e isso pode ser realizado usando os iniciadores de radical convencionais em 15 temperaturas entre 20 e 150° C. Esta variante pode ser empregada por razões econômicas particularmente quando os copolímeros de acordo com a invenção em forma anidra devem ser diretamente fornecidos para o seu uso de acordo com a invenção, uma vez que é então possível renunciar uma separação cara do solvente, em particular água (por exemplo, através de 20 secagem com pulverização).

Os copolímeros de acordo com a invenção são excelentemente adequados como um aditivo para suspensões aquosas de sólidos orgânicos e inorgânicos com base em ligantes minerais ou betuminosos, tal como cimento, gipso, cal, anidrito ou outros materiais ligantes baseados em sulfato 25 de cálcio, ou baseados em ligantes de dispersão de pó, caso onde eles são usados em uma quantidade de 0,01 a 10% em peso, em particular de a partir de 0,051 a 5% em peso, com base no peso do ligante mineral.

Os exemplos que seguem são providos para explicar a invenção em mais detalhes.

ExemplosExemplos de síntese e usoExemplo 1

Uma solução consistindo em 310 g (0,0258 mg) de viniloxibutil-poli-(etilenoglicol) [peso molecular médio 12.000 g/mol] e 350 g de água são introduzidos em temperatura ambiente em um recipiente de reação de parede dupla de 1 litro equipado com termômetro, agitador, medidor de pH e duas entradas para alimentações separadas.

Fora do recipiente de reação, 23,81 g (0,33 mol) de ácido acrílico e 0,256 g (0,000142 mol) de um copolímero em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno terminado em NH<sub>2</sub> monofuncional (EO<sup>4</sup>, PO<sup>27</sup>; peso molecular 1.800 g/mol) =  $\alpha$ -butil- $\omega$ -(maleinamido)-poli-(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol) em bloco iniciado em butanol foram diluídos com 61,91 g de água.

38,2 g da mistura de ácido acrílico-água foram adicionados com agitação vigorosa e esfriamento para a solução de poliéster de vinila-água, seguido por um período de espera até que a temperatura de partida de 15° C fosse novamente atingida. Em seguida, 0,059 g de sulfato-heptaidrato de ferro (II) e 0,3 g de ácido 3-mercaptopropanóico foram adicionados e o pH foi ajustado para 5,3 usando uma solução de NaOH a 20%. A reação foi iniciada através da adição de 1,5 g de peróxido de hidrogênio aquoso a 30%. 40,38 g de solução de ácido acrílico, à qual 3,4 g de ácido 3-mercaptopropanóico tinham sido adicionados, foram adicionados durante um período de 30 minutos. 10 ml de uma solução aquosa a 6% de Brüggolit® foram adicionados separadamente dentro de 40 minutos.

Após a adição, a solução foi ajustada, com agitação, para um pH de 6,5 através da adição de 24,1 ml de uma solução de hidróxido de sódio a 20%. A solução de polímero aquosa nebulosa, colorida fracamente amarealada, continha 42,5% de sólidos. O peso molecular médio do copolímero era 65.700 g/mol.

Exemplo 2

O Exemplo 1 foi repetido, mas ao invés de usar o viniloxibutil-

poli(etilenoglicol) [MW 12.000 g/mol] daquele exemplo, um poliéster tendo um peso molecular de 20.000 g/mol foi usado.

O exemplo foi baseado nas quantidades requeridas que se-  
guem:

- 5 16,13 g (0,224 mol) de ácido acrílico  
           350,00 g (0,0175 mol) de viniloxibutil-poli-(etilenoglicol)  
           0,18 g (0,0001 mol) de  $\alpha$ -butil- $\omega$ -(maleinamido)-poli-(etilenoglicol)-poli-(propilenoglicol) em bloco

Uma solução de polímero aquosa nebulosa, amarelo claro, foi obtida tendo um peso molecular médio de 72.300 g/mol.

### Exemplo 3

O mesmo processo foi realizado conforme descrito no Exemplo 1, exceto com uma quantidade significantemente grande de ácido acrílico de 47,62 g (0,66 mol). Todos os outros monômeros foram usados nas mesmas quantidades como no Exemplo 1.

Após neutralização com solução de hidróxido de sódio aquosa, uma solução de copolímero tendo um peso molecular médio de 60.800 g/mol foi obtida.

#### Exemplo 4

- 20 A quantidade de ácido acrílico usada no Exemplo 1 foi reduzida para um terço da quantidade usada aqui, isto é, 7,94 g (0,11 mol). Uma solução de polímero amarelo pálido foi obtida tendo um peso molecular de 58,700 g/mol.

### Exemplo 5

- 25 Um copolímero foi sintetizado a partir dos monômeros que se-  
guem através do processo descrito no Exemplo 1:

molecular médio de 36.900 g/mol.

Exemplo 6

Analogamente ao Exemplo 1, um copolímero foi sintetizado, o qual continha 21,84 g (0,195 mol) de anidrido do ácido itacônico ao invés do ácido acrílico usado no Exemplo 1. O peso molecular médio do produto final era 42.300 g/mol.

Exemplo 7

O Exemplo 1 foi repetido. Em adição aos monômeros usados nele.

10 123,2 g (0,112 mol) de metacrilato de metilpoli(etilenoglicol) (MW = 1100 g/mol)

foram introduzidos na solução do reator junto mistura de ácido acrílico/água.

O produto de reação aquoso levemente nebuloso tinha um peso molecular médio de 69.300 g/mol.

15 Exemplo 8

Um copolímero (MW 60.000 g/mol) foi produzido através do processo descrito no Exemplo 1, uma mistura de ácido metacrílico e ácido acrílico (em cada caso 0,165 mol) foi usada ao invés do ácido acrílico.

Exemplo 9

20 Ao invés do viniloxibutil-poli(etilenoglicol) usado no Exemplo 1 tendo um peso molecular médio de 12.000 g/mol, uma mistura de 2-viniléteres foi usada:

Componente 1: 204 g (0,017 mol) de vinilpoliéster-1200

Componente 2: 68 g (0,034 mol) de vinilpoliéster-2000 (viniloxibutil-PEG  
25 com um PM médio de 2000 g/mol)

Os dois componentes foram misturados com 300 g de água no recipiente. O copolímero resultante tinha um peso de peso molecular médio de 59.900 g/mol.

Exemplo 10

30 Em adição ao éter de vinila usado no Exemplo 1

5,2 g (0,05 mol) de estireno

foram introduzidos junto com o éter de vinila. A solução de polímero aquosa

muito nebulosa era livre de odor e tinha um peso molecular médio de 70.600 g/mol.

#### Exemplos 11 a 14

- Os compostos que seguem foram usados ao invés do aduto de  
5 EO/PO (constituente do copolímero III) usado no Exemplo 1.

#### Exemplo 11

0,426 g (0,000213 mol)  $\alpha,\omega$ -bis-(maleinamido)-poli-(propilenoglicol) (PM 2000 g/mol)

#### Exemplo 12

- 10 0,254 g (0,000169 mol) metil-poli-(etilenoglicol)-poli-(propilenoglicol)-aliléter em bloco (MW = 1500 g/mol, E04, P022)

#### Exemplo 13

0,5 g (0,00025 mol)  $\alpha,\omega$ -bis-(metacriloiloxi)-poli-(propilenoglicol) com MW = 2000 g/mol

- 15 Exemplo 14

4,674 g (0,019 mol) de dialiléster do ácido ftálico

#### Exemplo 15

O composto que segue foi usado ao invés do éter de vinila usado no Exemplo 1:

- 20 260 g (0,02 mol) de viniloxibutil-polieter-(propilenoglicol)-bloco-poli-(etilenoglicol) [P0 25, E0 250] com MW = 13.000 g/mol.

A solução de polímero muito nebulosa, amarelada, resultante, tinha um peso molecular de 70.300 g/mol.

#### Exemplo 16

- 25 O Exemplo 1 foi repetido, exceto que:

85,8 g (0,66 mol) de acrilato de hidroxipropila

foram também introduzidos em adição ao ácido acrílico.

O copolímero resultante tinha um peso de peso molecular médio de 74.7000 g/mol.

- 30 A composição molar dos copolímeros de acordo com a invenção:

Exem- plos	Composição (% em mol)				Compo- nente Adi- cional
	I	II	III	IV	
1	92,71	7,25	0,04	-	-
2	92,72	7,24	0,04	-	-
3	96,22	3,76	0,02	-	-
4	80,92	18,98	0,10	-	-
5	37,08	2,92	3,82	56,18	-
6	88,26	11,68	0,06	-	-
7	70,52 + 23,93 <sup>1)</sup>	5,51	0,03	-	-
8	46,36 + 46,36 <sup>2)</sup>	7,24	0,04	-	-
9	86,58	4,46 + 8,92 <sup>2)</sup>	0,04	-	-
10	81,29	6,36	0,03	-	12,32 <sup>4)</sup>
11	92,69	7,25	0,06	-	-
12	92,70	7,25	0,05	-	-
13	92,68	7,25	0,07	-	-
14	88,05	6,88	5,07	-	-
15	94,25	5,71	0,04	-	-
16	32,48 + 64,96 <sup>5)</sup>	2,54	0,02	-	-

1) Mistura de ácido acrílico e metacrilato de MPEG-1100 (3:1)

2) Mistura de ácido acrílico e ácido metacrílico (1:1)

3) Mistura de VOBPEG-12000 e VOBPEG-2000 (1:2)

4) Estireno

5) Mistura de ácido acrílico e acrilato de hidroxipropila (1:2)

#### Exemplo Comparativo

Fluidizante de alta performance comercialmente disponível (como no PCT/EP00/02251) Glenium ACE 30 produzido pela Degussa AG.

#### Exemplos de Uso

10 Aplicação de concreto pré-fabricado

10 kg de cimento Portland (Bernburger CEM 1 52,5 R (ft)) foram misturados de acordo com padrões em um misturador forçado com concreto com 47,2 kg de agregados (curva de graduação 0 a 16 mm) e 3,6 kg de água (incluindo a água do aditivo). As soluções aquosas do produto de acordo

15 com a invenção e do produto comparativo respectivamente foram adiciona-

das e a queda foi determinada de acordo com DIN EN 12350-5 4 e 40 minutos respectivamente após o início do teste.

A Tabela 1 resume a composição da mistura de concreto:

Tabela 1

Valor W/Z	Cimento [kg/m <sup>3</sup> ]	Agregados [kg/m <sup>3</sup> ]	Água [kg/m <sup>3</sup> ]
0,37	400	1887	148

Seguindo a medição da queda, amostras com comprimentos de borda de 15 x 15 x 15 cm foram produzidas e armazenadas a 20° C. A resistência compressiva foi determinada após 6, 8 e 10 horas. O teor de vácuo de ar das amostras era 1,6% em volume.

Os resultados são providos na Tabela 2:

Tabela 2:

Aditivo	Proporção [%p/p]	Queda em cm após		Resistência compressiva em MPa após		
		4 min	40 min	6 h	8 h	10 h
Exemplo 1	0,21	63	39	3,2	15,1	27,8
Exemplo 2	0,22	60	38	4,9	20,6	30,9
Exemplo 3	0,18	67	37	3,6	19,0	28,3
Exemplo 4	0,24	58	50	2,9	13,4	26,1
Exemplo 5	0,22	63	45	3,1	14,2	27,9
Exemplo 6	0,21	57	50	3,1	13,8	29,9
Exemplo 7	0,22	59	53	4,0	20,0	30,1
Exemplo 8	0,21	62	40	3,3	15,7	25,9
Exemplo 9	0,20	63	51	4,0	19,3	26,8
Exemplo 10	0,21	62	39	4,2	14,3	27,9
Exemplo 11	0,22	63	40	3,3	15,0	27,7
Exemplo 12	0,21	62	41	3,5	15,2	29,0
Exemplo 13	0,21	64	43	3,7	14,6	28,1
Exemplo 14	0,20	59	42	3,0	13,9	28,0
Exemplo 15	0,22	62	46	3,4	15,9	29,9
Exemplo 16	0,26	58	57	3,1	14,3	27,9
Ex. Comp. 1	0,22	52	30	2,0	9,4	25,0

4,3 kg de cimento Portland (Bernburger CEM 1 52,5 R (ft)) foram misturados de acordo com padrões em um misturador forçado com concreto

com 20,1 kg de agregados (curva de graduação de 0 a 16 mm) e 1,6 kg de água (incluindo a água do aditivo). As soluções aquosas do produto de acordo com a invenção e do produto comparativo respectivamente foram adicionadas e a queda foi determinada de acordo com DIN EN 12350-5 4 minutos

5 após o início do teste.

A Tabela 3 sumariza a composição da mistura de concreto:

Tabela 3

Valor W/Z	Cimento [kg/m <sup>3</sup> ]	Agregados [kg/m <sup>3</sup> ]	Água [kg/m <sup>3</sup> ]
0,39	400	1865	156

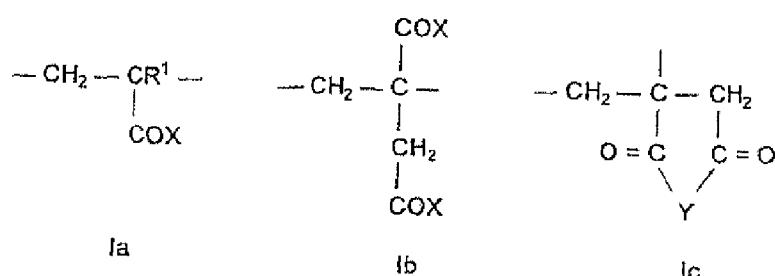
Seguindo a medição da queda, amostras tendo um comprimento de borda de 10 x 10 x 10 cm foram produzidas e armazenadas a 10° C. A  
10 resistência compressiva foi determinada após 10, 12 e 16 horas. O teor de ar esvaziado das amostras era 1,6% em volume.

Os resultados são providos na Tabela 4:

Aditivo	Proporção [% p/p]	Queda em cm após		Resistência Compressiva em MPa após		
		4 min	40 min	10 h	12 h	16h
Exemplo 1	0,16	69	56	3,5	6,9	14,8
Exemplo 2	0,18	65	55	3,9	8,9	17,8
Exemplo 3	0,14	68	50	3,9	7,5	14,7
Exemplo 4	0,20	64	60	2,9	6,0	12,8
Exemplo 5	0,18	68	58	3,5	6,7	14,1
Exemplo 6	0,17	63	58	3,3	6,8	14,7
Exemplo 7	0,20	65	63	3,3	6,1	13,7
Exemplo 8	0,16	63	53	3,6	6,7	14,3
Exemplo 9	0,15	66	54	3,6	6,8	15,3
Exemplo 10	0,16	64	53	3,9	7,3	16,7
Exemplo 11	0,19	65	56	3,5	6,8	15,0
Exemplo 12	0,16	64	59	3,6	7,0	17,0
Exemplo 13	0,16	62	53	3,7	7,1	15,0
Exemplo 14	0,15	60	50	3,4	7,0	14,3
Exemplo 15	0,18	65	56	4,0	8,0	15,0
Exemplo 16	0,20	62	58	3,6	7,2	16,9
Ex. Comp. 1	0,20	62	49	1,9	3,9	9,8

## REIVINDICAÇÕES

1. Copolímeros baseados em derivados de ácido mono- ou di-carboxílico insaturado e oxialquilenoglicol alquenil éteres, caracterizados pelo fato de que eles contêm
- 5           a) de a partir de 25 a 98,99% em mol dos grupos estruturais da fórmula Ia e/ou Ib e/ou Ic



onde

$\text{R}^1$  representa hidrogênio ou um radical hidrocarbono alifático tendo de a partir de 1 a 20 átomos de C

10         X representa  $-\text{OM}_a$ ,  $-\text{O}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2$ ,  $-\text{NH}-(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_n-\text{R}^2$

M representa hidrogênio, um cátion de metal mono- ou divalente, um íon de amônio, um radical amina orgânico,

a representa  $\frac{1}{2}$  ou 1

$\text{R}^2$  representa hidrogênio, um radical hidrocarbono alifático tendo

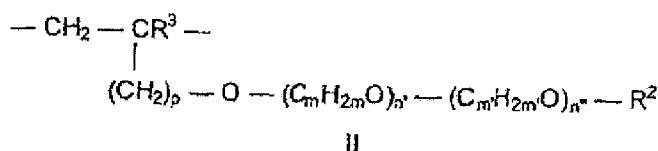
15         de a partir de 1 a 20 átomos de C, um radical hidrocarbono cicloalifático tendo de a partir de 5 a 8 átomos de C, um radical arila opcionalmente substituído tendo de a partir de 6 a 14 átomos de C,

Y representa O, NR<sup>2</sup>

m representa 2 a 4

20         n representa 0 a 200

b) de a partir de 1 a 48,9% em mol do grupo estrutural da fórmula II



onde

$\text{R}^3$  representa hidrogênio ou um radical hidrocarbono alifático

tendo de a partir de 1 a 5 átomos de C

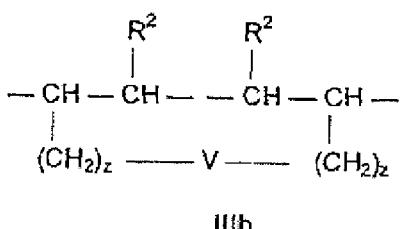
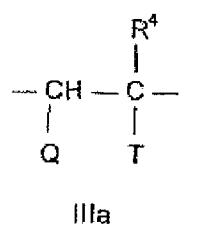
$m'$  representa 2 a 4

$n' + n''$  representa 250 a 500

$p$  representa 0 a 3

5  $R^2$  e  $m$  têm o significado acima mencionado.

c) de a partir de 0,01 a 6% em mol de grupos estruturais da fórmula IIIa ou IIIb



onde

Q representa  $-\text{H}$ ,  $-\text{COOM}_a$ ,  $-\text{COOR}^5$

$-\text{U}^1-(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O})_x-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{R}^6$

|

10 T representa  $\text{CH}_3$

$\text{COOR}^5$  quando  $S = -\text{COOR}^5$  ou  $-\text{COOM}_a$

$\text{U}^1$  representa  $-\text{CO-NH-}$ ,  $-\text{O-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{O-}$

$\text{U}^2$  representa  $-\text{NH-CO-}$ ,  $-\text{O-}$ ,  $-\text{OCH}_2-$

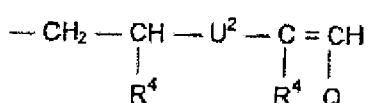
V representa  $-\text{O-CO-C}_6\text{H}_4-\text{CO-O-}$

15  $R^4$  representa  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$

$R^5$  representa um radical hidrocarbono alifático tendo de a partir

de 3 a 20 átomos de C, um radical hidrocarbono cicloalifático tendo de a partir de 5 a 8 átomos de C, um radical arila tendo de a partir de 6 a 14 átomos de C.

20  $R^6 \approx R^2$ ,

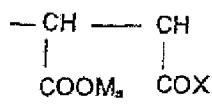


$z$  representa 0 a 4

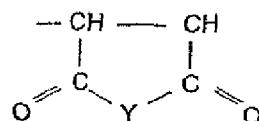
$x$  representa 1 a 150

$y$  representa 0 a 15

d) de a partir de 0 a 60 moles de grupos estruturais da fórmula geral IVa e/ou IVb



IVa



IVb

com o significado acima mencionado para a, M, X e Y.

2. Copolímeros de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que R<sup>1</sup> representa um radical metila.
3. Copolímeros de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, caracterizados pelo fato de que M representa um cátion de metal mono- ou divalente selecionado do grupo de íons de sódio, potássio, cálcio ou magnésio.
4. Copolímeros de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizados pelo fato de que quando R<sup>2</sup> representa fenila, o radical fenila é ainda substituído por grupos hidroxila, carboxila ou de ácido sulfônico.
5. Copolímeros de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizados pelo fato de que na fórmula Ia n representa 1 a 150.
6. Copolímeros de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizados pelo fato de que na fórmula II p representa 0 e m representa 2.
7. Copolímeros de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizados pelo fato de que eles contêm de a partir de 70 a 94,98% de grupos estruturais da fórmula Ia e/ou Ib e/ou Ic, de a partir de 5 a 25% em mol de grupos estruturais da fórmula II, de a partir de 0,02 a 2% em mol de grupos estruturais da fórmula IIIa e/ou IIIb e de a partir de 0 a 24,98% em mol de grupos estruturais da fórmula IVa e/ou IVb.
8. Copolímeros de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizados pelo fato de que eles também contêm até 50% em mol, em particular até 20% em mol, com base no total dos grupos estruturais das fórmulas I, II, III e IV, de grupos estruturais, cujos monômeros representam

um derivado de vinila ou do ácido (met)acrílico.

9. Copolímeros de acordo com a reivindicação 8, caracterizados pelo fato de que estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acetato de vinila, propionato de vinila, etileno, propileno, isobuteno, N-vinilpirrolidona, ácido alilsulfônico, ácido metalilsulfônico, ácido vinil sulfônico ou ácido vinil fosfônico são usados como o derivado de vinila monomérico.

10. Copolímero de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o hidroxialquil(meta)crilato, acrilamida, metacrilamida, AMPS, metacrilato de metila, acrilato de metila, acrilato de butila ou acrilato de cicoexila são usados como o derivado de ácido (met)acrílico monomérico.

11. Copolímeros de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizados pelo fato de que eles têm um peso de peso molecular médio de a partir de 1.000 a 100.000 g/mol.

12. Processo para a produção dos copolímeros como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que de a partir de 25 a 98,99% em mol de um derivado de ácido mono- ou dicarboxílico insaturado, de a partir de 1 a 48,9% em mol de um oxialquilenoglicol alqueniléter, 0,01 a 6% em mol de um composto vinil polialquilenoglicol ou composto éster e de a partir de 0 a 60% em mol de um derivado do ácido dicarboxílico são polimerizados usando um iniciador de radical.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que de a partir de 70 a 94,88% em mol de um derivado do ácido mono- ou dicarboxílico insaturado, de a partir de 5 a 25% em mol de um oxialquilenoglicol alqueniléter, de a partir de 0,02 a 2% em mol de um composto vinil polialquilenoglicol ou composto éster e de a partir de 0 a 24,98% em mol de um derivado de ácido carboxílico são usados.

14. Processo de acordo ou com a reivindicação 12 ou reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que até 50% em mol, em particular até 20% em mol, com base no monômeros com os grupos estruturais de acordo com as fórmulas I, II, III e IV de um derivado de vinila ou ácido (met)acrílico são também copolimerizados.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações

12 a 14, caracterizado pelo fato de que a polimerização é realizada em solução aquosa em uma temperatura de a partir de 20 a 100° C.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a concentração na solução aquosa é de a partir de 30 a 5 50% em peso.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 14, caracterizado pelo fato de que a polimerização é realizada sem solvente usando um iniciador de radical em temperaturas de a partir de 20 a 150° C.

10 18. Uso dos copolímeros como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 11, como um aditivo para suspensões aquosas com base em ligantes minerais e betuminosos, em particular cimento, gipso, cal, anidrito ou outros ligantes baseados em sulfato de cálcio, e também baseados em ligantes de dispersão em pó.

15 19. Uso dos copolímeros de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que eles são usados em uma quantidade de a partir de 0,01 a 10% em peso, de preferência de a partir de 0,1 a 5% em peso, com base no peso do ligante mineral.

## RESUMO

Patente de Invenção: "**COPOLÍMERO BASEADO EM DERIVADOS DE ÁCIDO MONO- OU DICARBOXÍLICO INSATURADO E OXIALQUILENO-GLICOL ALQUENIL ÉTERES, PROCESSOS PARA SUA PRODUÇÃO E SEU USO**".

A presente invenção refere-se a copolímeros baseados em derivados do ácido mono ou dicarboxílico insaturado, compostos oxialquilenoglicol alquenil éteres, vinil polialquilenoglicol ou éster, em adição ao seu uso como aditivos para suspensões aquosas baseadas em agentes de ligação minerais ou betuminosos. A dita invenção é caracterizada pelo fato de que os copolímeros da invenção, tendo uma cadeia lateral longa, dão quantidades pequenas de excelentes propriedades de processamento a suspensões de ligação aquosas, e simultaneamente fazem com que o teor de água no concreto seja bastante reduzido. Ainda, os copolímeros da invenção causam, comparado com a técnica anterior, desenvolvimento de resistência inicial drasticamente aumentado que permite que a lucratividade, em particular na construção de concreto, seja drasticamente aumentada.